

УДК 543.3 : 543.544

## ПОВЫШЕНИЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ, ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И ТОЧНОСТИ ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ АНИОННОГО СОСТАВА ПИТЬЕВЫХ ВОД

Е.В.Шляпунова, Г.М.Сергеев

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского

Химический факультет

603950, ГСП-20, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Shlena@bk.ru

Поступила в редакцию 13 декабря 2006 г.

Для анализа некоторых питьевых вод на содержание анионов ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  и  $SO_4^{2-}$ ) предлагается использовать унифицированную методику двухколоночного варианта ионной хроматографии (ИХ) с кондуктометрическим детектированием и карбонатным элюентом. Установлены закономерности сорбции и элюирования анионов с применением сорбентов «ANIEKS-N» и «КАНК-Аст». Основное внимание уделено устранению методологических погрешностей эксперимента. За счет использования стандартных растворов состава – имитаторов вод, дегазации элюента и введения «концентрата» последнего в пробу, а также термостатирования колонок и детектора, программной обработки хроматограмм улучшены метрологические характеристики результатов. По сравнению с известными для аналогичного варианта ИХ пределы обнаружения искомых аналитов уменьшены в 5-10 раз. Суммарная относительная погрешность определения для концентраций анионов на уровне 0,1-2 мг/л составляет 15-20 %, в диапазоне (10-100) мг/л – 5-10 %.

**Ключевые слова:** Ионная хроматография, питьевая вода, контроль

**Шляпунова Елена Валерьевна – аспирантка химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.**

**Область научных интересов:** ионная хроматография питьевых вод.

**Сергеев Геннадий Михайлович – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.**

**Область научных интересов:** вещественный анализ объектов окружающей среды и современных технологий; ионная хроматография, проточно-инжекционный анализ.

**Автор около 140 публикаций.**

Анализ водных сред на содержание природных и техногенных анионов является одним из наиболее массовых видов экологического контроля [1]. К первой группе аналитов относятся фториды, сульфаты и фосфаты, ко второй – хлориды, бромиды, нитраты и нитриты.

Наряду с капиллярным электрофорезом [2] ионная хроматография (ИХ) продолжает оставаться эффективным методом определения указанных анионов [3-5]. Вследствие существенного различия состава питьевых вод централизованного водоснабжения и минеральных источников универсальной методики ионохроматографического анализа таких объектов не существует. Условия хроматографического разделения и выбор системы детектирования зависят от абсолютных величин и соотношения концентраций макро- и микрокомпонентов. В каждом случае используются те или иные аппаратные решения и экспериментальные подходы. Среди них – применение концентрирующих колонок [6-8], способ «вырезания пиков» для удаления матрицы с предварительным нахождением «временных окон» для искомых аналитов [9], введение больших объемов пробы и сорбция на анионите с повышенным коэффициентом емкости для целевого иона

[10-11]. Кроме этого - использование режима градиентного элюирования и (или) селективного детектирования, например, спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрической регистрацией сигнала [12].

Вместе с тем, один из возможных способов решения вышеуказанной проблемы заключается в разработке и применении унифицированной ионохроматографической методики с использованием доступного отечественного оборудования, снабженного стандартным набором аппаратурных функций. Такой подход применим в повседневной деятельности аналитических лабораторий любого уровня. Главное требование состоит в обеспечении высокоточностных и избирательных характеристик хроматографической системы с достаточно низкими пределами обнаружения при определении контролируемых ионов:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  и  $SO_4^{2-}$  [13].

В основе такого подхода может лежать классический «базовый» вариант двухколоночной ИХ с кондуктометрическим детектированием и применением карбонатного элюента, что значительно снижает себестоимость анализов и их зависимость от дефицитных расходных материалов. За счет дегазации элюента и введения концентрата последнего в пробу, а также термостатирования колонок и ячейки детектора сводятся к минимуму флуктуации базовой линии и уширение хроматографических пиков.

Целью исследования являлась разработка унифицированной методики с улучшенными характеристиками разрешающей способности, пределов обнаружения и точности определения  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  и  $SO_4^{2-}$ -ионов для ионохроматографического анализа питьевых вод централизованного водоснабжения и минеральных источников.

### Экспериментальная часть

В работе использовали жидкостный ионный хроматограф «Цвет-3006», снабженный кондуктометрической ячейкой, который настраивали в соответствии с инструкцией завода-изготовителя. Постоянная сосуда  $K = (3,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$  при  $(20,0 \pm 0,2)^\circ\text{C}$  была рассчитана по измерениям удельной электропроводности ( $\kappa$ ) стандартных растворов KCl, приготовленных из реактива квалификации ос.ч. Применяли деионизованную воду, характеризующуюся величинами  $\kappa$  менее  $50 \text{ мкСм/м}$  и содержанием искомых аналитов ниже предела обнаружения.

Для оценки предельных возможностей детектирующей системы хроматографа вычисляли

чувствительность кондуктометрической ячейки  $R_c$  (мВ·мл/мг), используя формулу [14]:

$$R_c = \frac{S \cdot E_n \cdot F}{m \cdot V},$$

где  $S$  – площадь пика,  $\text{см}^2$  (1  $\text{см}^2$  площади отвечал 8 мВ·с);  $E_n$  – чувствительность самопишущего потенциометра, мВ/см;  $F$  – скорость потока элюента, мл/с;  $m$  – масса определяемого компонента, мг;  $V$  – скорость протягивания диаграммной ленты самопишущего потенциометра, см/с.

Предел детектирования анионов рассчитывали по уравнению:

$$C_{\text{дет}} = \frac{E_{\text{мин}}}{R_c},$$

где  $E_{\text{мин}}$  – сигнал, равный удвоенному сигналу шума, мВ. При оптимальных условиях эксперимента ( $E_n = 4 \cdot 10^{-2} \text{ мВ/см}$ ;  $F = 0,05 \text{ мл/с}$ ;  $V = 5 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$ ) пределы детектирования  $C_{\text{дет}}$  искомых аналитов, которые находятся в элюате в форме соответствующих кислот, составляют:  $F^-$  –  $1 \cdot 10^{-5}$ ,  $Cl^-$  и  $HPO_4^{2-}$  –  $2 \cdot 10^{-5}$ ,  $Br^-$  и  $SO_4^{2-}$  –  $3 \cdot 10^{-5}$ ,  $NO_2^-$  и  $NO_3^-$  –  $1 \cdot 10^{-4} \text{ мг/мл}$ .

Испытаны трех- и двухколоночные варианты ИХ. Получены результаты с использованием в качестве концентрирующей колонки размером 50х6 мм, заполненной центрально-привитым анионитом со стирол-дивинилбензольной матрицей «КАНК-Аст» (ГЕОХИ РАН; ЛНПО «Союз», ВТУ-881202-89) или поверхностно-привитым анионитом с полиметилметакрилатной матрицей «ANIEKS-N» (фирма «Vagos», Эстония) зернением 20 мкм. Применяли разделяющие колонки 100х6 мм и 200х6 мм, каждая из которых содержала один из вышеуказанных сорбентов малой обменной емкости (0,05–0,15 мм/г) в ОН-форме. Подавляющая колонка 200х6 мм была заполнена сильнокислотным сульфокатионитом «КУ-2х8» в Н-форме ( $50 \pm 10 \text{ мкм}$ ). Все ионообменные смолы подвергались тщательной очистке от органических и неорганических примесей. Чтобы избежать попадания в кондуктометрическую ячейку углекислого газа, который образуется в результате послеколоночной реакции («КУ-2х8»), на выходе детектора присоединяли дросселирующую колонку 50х6 мм, содержащую мелкодисперсный инертный наполнитель.

Изучена зависимость параметров хроматографического разделения (ассиметрия пиков, время удерживания и фактор разрешения) от концентрации анионов и объема пробы. Установлено, что применение концентрирующей колонки (объемы вводимых проб 0,5–1 мл) и увеличение длины разделяющей колонки до 200 мм не при-

водит к улучшению разделения аналитов. В таких хроматографических системах анализ осложнен наличием отрицательного «карбонатного пика», который частично или полностью поглощает сигнал от слабоудерживаемого  $F^-$ -иона. Кроме того, при больших концентрациях анионов в результате взаимного элюирования компонентов смеси наблюдается размывание хроматографических зон. Наиболее эффективным является двухколоночный вариант ИХ с применением анионита «ANIEKS-N» (размер колонки 100 x 6 мм) и катионита «КУ-2х8» (200 x 6 мм). Оптимальный объем пробы, вводимый с помощью калиброванного петлевого дозатора, составлял 50 мкл. Осуществляли термостатирование ( $20,0 \pm 0,2$  °C) колонок и кондуктометрической ячейки. Использовали карбонатный элюент, содержащий 2,8 мМ  $NaHCO_3$  и 2,0 мМ  $Na_2CO_3$  (реактивы марки х.ч.). Для удаления свободной углекислоты элюент предварительно дегазировали. Скорость подачи элюента составляла 3,0 мл/мин.

Наиболее эффективным контролем точности результатов анализа является применение стандартных образцов (СО), близких по составу к анализируемым объектам. Однако, создать СО на основе питьевых вод практически невозможно. Последнее объясняется низкой временной стабильностью большинства химических веществ в таких водных объектах. Решение указанной проблемы может заключаться в использовании материалов-имитаторов, растворы которых были бы близки по минеральному составу к соответствующим типам вод [15-16]. Сертификаты качества вод централизованного водоснабжения и минеральных источников представляют такую возможность и могут служить приближенной оценкой состава и концентрации главных (основных) компонентов.

Нами были приготовлены растворы сравнения (из натриевых или калиевых солей квалификации ос.ч.), состоящие из индивидуальных веществ или смесей больших концентраций (5-50 мг/мл), содержащих  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  и  $SO_4^{2-}$ -ионы. Концентрацию анионов в рабочих стандартных растворах изменяли от 0,1 до 50 (для  $F^-$ ); 0,2 · 100 ( $Cl^-$ ); 0,5 · 100 ( $HPO_4^{2-}$ ,  $Br^-$  и  $SO_4^{2-}$ ); 1,5 · 100 мг/л ( $NO_2^-$  и  $NO_3^-$ ). Для построения градуировочных зависимостей использовали 5-7 растворов (3-5 измерений для каждого). Массовую концентрацию анионов в пробе рассчитывали по площади хроматографических пиков, применяя программную обработку результатов.

Перед анализом минеральную воду очищали от взвешенных частиц и растворенных органи-

ческих веществ пропусканием через мембранный фильтр (0,45 мкм) и предколонку 50 x 6 мм с сорбентом SGX C18. В пробу добавляли «концентрат» элюента, в котором содержание  $NaHCO_3$  и  $Na_2CO_3$  на два порядка больше вышеуказанных, из расчета 250 мкл на 25 мл анализируемого раствора. В этом случае удастся избежать «карбонатного пика», затрудняющего определение фторида. Минеральные воды с высокой концентрацией солей (0,5-5 г/л) разбавляли (в 10-20 раз) деионизованной водой. Множитель шкалы прибора варьировали в пределах 8-128. Пределы обнаружения  $S_{мин}$  вычисляли, исходя из утроенного стандартного отклонения сигнала фона с учетом соответствующих коэффициентов чувствительности [17]. Правильность рекомендуемой методики подтверждена способом добавок. Систематическая погрешность была незначимой, поскольку разность результатов анализа пробы с добавкой и без неё входила в доверительный интервал этой разности. Суммарная относительная погрешность для концентраций анионов на уровне 0,1-2 мг/л составляла 15-20%; в диапазоне 10-100 мг/л – (5-10) %.

#### Результаты эксперимента и их обсуждение

Хроматограмма смеси искомых аналитов, полученная с использованием оптимальных сорбентов и режима элюирования, приведена на рис. 1. Полученные сигналы достаточно хорошо разрешены и не осложнены влиянием «карбонатного пика». Некоторое уширение хроматографических полос объясняется диффузионными процессами, главным образом, в подавляющей колонке, что связано со сравнительно большим размером зерен катионита.

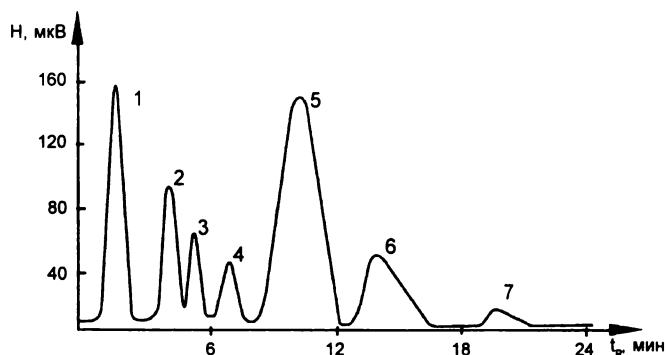
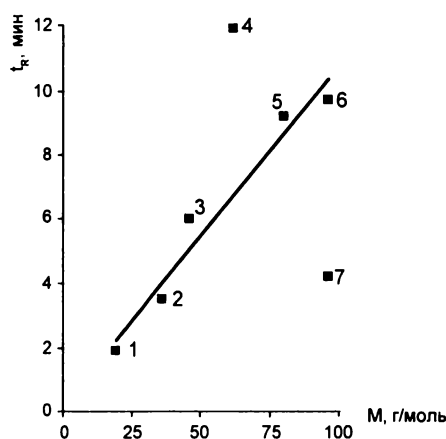


Рис.1. Хроматограмма смеси анионов: 1 –  $F^-$  (2,5); 2 –  $Cl^-$  (2,5); 3 –  $HPO_4^{2-}$  (2,0); 4 –  $Br^-$  (2,0); 5 –  $SO_4^{2-}$  (20); 6 –  $NO_3^-$  (25); 7 –  $NO_2^-$  (5 мг/л). Разделяющая колонка 1006 мм, «ANIEKS-N»; подавляющая колонка 200 x 6 мм, «КУ-2х8»; элюент – 2,8 мМ  $NaHCO_3$  / 2,0 мМ  $Na_2CO_3$  (3 мл/мин); объем пробы 50 мкл

Взаимодействие между положительным зарядом функциональной группы анионообменника

и анионом определяется размером иона в гидратированном состоянии, его структурой, а также природой матрицы сорбента. В этой связи использование априорных закономерностей удерживания сорбатов в ионной хроматографии представляется затруднительным [18]. Тем не менее, имеет место линейная корреляция (коэффициент аппроксимации  $r = 0.98$ ) времени удерживания ряда анионов от их молярных масс, за исключением нитрат- и гидрофосфат-ионов (рис. 2). Следует отметить, что  $\text{NO}_3^-$ -ион по сравнению с другими анионами гидратирован в меньшей степени, поскольку имеет плоскостное строение [19]. Следовательно, этот ион характеризуется большей плотностью заряда. Кроме того, известно (перспект фирмы «Vagos»), что для него характерно повышенное сродство к аниониту «ANIEKS-N». Моногидрофосфат, являясь протонсодержащим анионом слабой кислоты, представляет собой относительно объемную частицу, способную к образованию полифосфатов. Поэтому вследствие структурных особенностей он слабо удерживается анионитом. Вышеизложенное подтверждает-

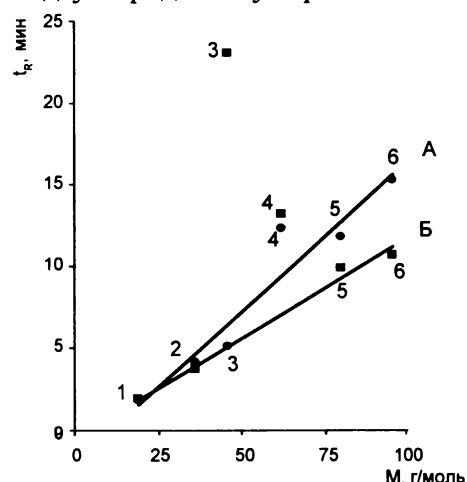


**Рис. 2.** Корреляция между временем удерживания и молярной массой некоторых анионов (в отсутствии смесевых композиций) для анионита «ANIEKS-N». 1 - F<sup>-</sup>, 2 - Cl<sup>-</sup>, 3 - NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 4 - NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 5 - Br<sup>-</sup>, 6 - SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 7 - HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.  
 $t_{R, \text{ мин}} = (0,11 \pm 0,02)M_{\text{ г/моль}} + (0,21 \pm 0,04)$ ;  $r = 0.98$

Установленные нами закономерности сорбции и элюирования с использованием анионита «ANIEKS-N» позволяют прогнозировать следующий порядок выхода ионов в смеси:  $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{HPO}_4^{2-} < \text{Br}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{NO}_3^- < \text{NO}_2^-$ . Для центрально-привитого ионита «КАНК-Аст» отмеченные выше особенности поведения нитрат- и нитрит-ионов в системах «сорбент - сорбат» не наблюдаются (рис. 3, прямая А).

Время удерживания и разрешение пиков для искомых ионов с использованием анионитов

ся корреляциями для анионов, находящимися в смеси, при использовании сорбентов с различными матрицами: «КАНК-Аст» и «ANIEKS-N» (рис. 3). Для первого из них (с гидрофобной матрицей) отсутствует специфическая сорбция нитрат-ионов и роль сольватной оболочки аналита сведена к минимуму. Гидрофильная матрица «ANIEKS-N» весьма «чувствительна» к незначительной гидратации  $\text{NO}_3^-$ -иона (для него наблюдается существенное отклонение от линейной зависимости). Немаловажное значение для порядка выхода сорбатов (рис. 3, прямая Б) имеет содержание в единице объема поверхностно-привитых к сорбенту сильноосновных групп четвертичного аммониевого основания. С увеличением времени хранения такого анионита вследствие деструкции его функциональных групп сродство к однозарядным сильногидратированным ионам, выходящим позднее фторида и хлорида, уменьшается. Поэтому бромид как легко поляризуемый и прочно удерживаемый ион вытесняет нитрит на периферию разделяющей колонки за пределы хроматографической зоны двухзарядного сульфата.



**Рис. 3.** Зависимость времени удерживания компонентов смеси от молярной массы анионов 1 - F<sup>-</sup>, 2 - Cl<sup>-</sup>, 3 - NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 4 - NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 5 - Br<sup>-</sup>, 6 - SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; прямые А и Б для анионитов «КАНК-Аст» и «ANIEKS-N», соответственно.  
 Для прямой А:  $t_{R, \text{ мин}} = (0,18 \pm 0,04)M_{\text{ г/моль}} - (1,9 \pm 0,4)$ ;  $r = 0.97$ ;  
 для прямой Б:  $t_{R, \text{ мин}} = (0,12 \pm 0,02)M_{\text{ г/моль}} - (0,43 \pm 0,09)$ ;  $r = 0.99$

«ANIEKS-N» и «КАНК-Аст» в принятых нами условиях эксперимента приведены в табл. 1. Наилучшие характеристики получены для ионита «ANIEKS-N». Максимальный фактор разрешения ( $R_s = 2,0$ ) наблюдается для пары «NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - NO<sub>2</sub><sup>-</sup>», что особенно важно для экологического контроля водных сред. Минимальное разрешение ( $R_s = 1,0$ ) характерно для пар: «хлорид - моногидрофосфат» и «моногидрофосфат - бромид». Такое сочетание ионов в реальных объектах встречается достаточно редко.

**Таблица 1**  
Время удерживания и разрешение пиков для искомых ионов с использованием анионитов «ANIEKS-N» и «КАНК-Акт»\*

Анионит	Разделяемые анионы	Время удерживания, $t_R$ , мин	Разрешение пиков, $R_s$ **
«ANIEKS-N»	F <sup>-</sup>	1,9	1,3
	Cl <sup>-</sup>	3,7	
	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4,7	1,0
	Br <sup>-</sup>	9,9	1,0
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10,7	1,5
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	13,2	1,1
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	23,0	2,0
«КАНК-Акт»	F <sup>-</sup>	1,8	1,0
	Cl <sup>-</sup>	4,2	
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5,1	0,4
	Br <sup>-</sup>	11,8	1,3
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	12,3	0,2
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	15,3	1,5

\* - одинаковые условия сорбции и элюирования: разделяющая колонка 100x6 мм (зернение сорбентов 20 ± 4 мкм), подавляющая колонка 200x6 мм («КУ-2х8»), элюент – 2,8 мМ NaHCO<sub>3</sub> / 2,0 мМ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3 мл/мин).

\*\* -  $R_s = 2(t_{R2} - t_{R1})/(w_1 + w_2)$  – разрешение с предыдущим пиком,  $t_R$  - время удерживания аниона,  $w$  - ширина пика у основания.

Угловые коэффициенты градуировочных зависимостей для определения каждого из семи анионов и соответствующие пределы обнаружения представлены в табл. 2. Закономерное уменьшение тангенса угла наклона градуировочных прямых объясняется увеличением времени удерживания и, следовательно, возрастанием дисперсии аналита в кондуктометрической ячейке, о чем свидетельствует симбатное изменение отношения площадь/высота хроматографических пиков. Достигнутые пределы обнаружения большинства ионов в 5–10 раз меньше по сравнению

с известными для аналогичного способа ИХ. Получены следующие отношения предельно-допустимых концентраций анионов в питьевых водах к пределам обнаружения: Br<sup>-</sup> - 2; NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - 6; F<sup>-</sup> - 50; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - 90; Cl<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - 5000. Снижению пределов обнаружения способствовало уменьшение методологических погрешностей. Необходимо отметить, что указанные характеристики получены без использования концентрирующей колонки, работа с которой требует промывки последней элюентом (возможна потеря легко десорбируемых компонентов) и изменения направления потока реагента. Последнее представляется затруднительным без конструктивных доработок отечественных серийных жидкостных хроматографов.

Пределы обнаружения искомых аналитов соответствуют минимальному уровню концентраций:  $n \cdot (10^{-2} - 10^{-1})$  мг/л, характеризующих возможности метода капиллярного электрофореза [20–21]. Следует отметить, что при анализе анионного состава питьевой воды рекомендуется [22] использовать как метод ионной хроматографии, так и капиллярного зонного электрофореза с кондуктометрическим (или УФ) детектированием.

Результаты ионохроматографического анализа некоторых минеральных вод, содержащих регламентируемые анионы, представлены в табл. 3. Для проведения анализа использовали 5–7 образцов нескольких партий минеральной воды одинаковой маркировки. Проверка по  $F$ -критерию Фишера и  $t$ -критерию Стьюдента [17] не выявила различий в содержании аналитов, которые могли быть обусловлены временем выпуска торговой продукции одного и того же наименования и изготовителя.

Большинство минеральных вод Европейской части России и Кавказского региона характеризуются незначительной концентрацией токсич-

**Таблица 2**  
Угловые коэффициенты градуировочных уравнений  $S, \text{мкВ} \cdot \text{с} = (a \pm \Delta a) \cdot C, \text{мг/л}$  и пределы обнаружения анионов ( $n = 5, P = 0,95$ )

Анион	$a \pm \Delta a$	Диапазон определяемых концентраций, мг/л	Предел обнаружения	
			Относительный, мг/л	Абсолютный, г
F <sup>-</sup>	$11,5 \pm 0,2$	0,1 ÷ 50	0,03	$1,5 \cdot 10^{-9}$
Cl <sup>-</sup>	$6,71 \pm 0,05$	0,2 ÷ 100	0,07	$3,5 \cdot 10^{-9}$
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$5,13 \pm 0,02$	0,5 ÷ 100	0,09	$4,5 \cdot 10^{-9}$
Br <sup>-</sup>	$4,81 \pm 0,06$	0,5 ÷ 100	0,1	$5 \cdot 10^{-9}$
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$4,64 \pm 0,07$	0,5 ÷ 100	0,1	$5 \cdot 10^{-9}$
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$1,02 \pm 0,06$	1,5 ÷ 100	0,5	$2,5 \cdot 10^{-8}$
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$0,97 \pm 0,05$	1,5 ÷ 100	0,5	$2,5 \cdot 10^{-8}$

ных фторидов и нитратов. Содержание хлоридов и сульфатов также не превышает санитарно-гигиенических норм. В минеральной лечебно-сто-

ловой воде «Ветлужская» наряду с относительно высокой концентрацией  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов отмечено повышенное содержание  $\text{F}^-$  и  $\text{NO}_3^-$ .

Таблица 3

Результаты определения (мг/л) некоторых токсичных\* и декларированных изготовителем анионов в минеральных водах ( $n = 5$ ,  $P = 0,95$ )

Мин. воды	Фторид*	Нитрат*	Хлорид	Сульфат
Минеральные воды Нижегородской области				
«Дивеевская»	$0,19 \pm 0,05$	$<C_{\text{мин}}$	$1,4 \pm 0,3$	$11 \pm 2$
«Сарово»	$<C_{\text{мин}}$	$2,1 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,3$	$16 \pm 3$
«Горьковская №2»	$3,0 \pm 0,3$	$25 \pm 3$	$5,2 \pm 0,6$	$2200 \pm 150$
«Ветлужская»	$6,0 \pm 0,4$	$160 \pm 10$	$1230 \pm 50$	$3640 \pm 220$
Другие минеральные воды Европейской части России				
«Я» (г. Владимир)	$0,46 \pm 0,07$	$<C_{\text{мин}}$	$0,9 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,5$
«Артезианский источник» (г. Пенза)	$<C_{\text{мин}}$	$<C_{\text{мин}}$	$2,7 \pm 0,5$	$43 \pm 4$
«Святой источник» (г. Кострома)	$1,7 \pm 0,2$	$<C_{\text{мин}}$	$72 \pm 4$	$17,4 \pm 2,1$
Минеральные воды Кавказского региона				
«Боржоми родники»	$<C_{\text{мин}}$	$4,3 \pm 0,8$	$2,3 \pm 0,5$	$4,2 \pm 0,7$
«Архыз»	$0,18 \pm 0,04$	$<C_{\text{мин}}$	$2,5 \pm 0,5$	$5,1 \pm 0,9$
«Ледяная жемчужина»	$0,32 \pm 0,05$	$3,6 \pm 0,6$	$2,6 \pm 0,5$	$55 \pm 5$

для указанных вод содержание нитрит-, бромид- и гидрофосфат-ионов меньше  $C_{\text{мин}}$ .

Таким образом, минеральные воды различных регионов России характеризуются самым разнообразным анионным составом. Природа ионов и их концентрация, очевидно, обусловлены особенностями геохимических процессов формирования подземных вод. Поэтому лишь полная информация по содержанию как макро-, так и микрокомпонентов позволяет идентифицировать подлинность минеральной воды.

Предельные возможности рекомендуемой нами методики апробированы при анализе некоторых питьевых вод с низким содержанием солей (табл. 4). Уровень концентраций по каждому из анионов находится ниже ПДК, установленных действующими в настоящее время санитарными нормами.

### Выводы

1. Разработана унифицированная методика ионохроматографического анализа различных по составу питьевых вод, содержащих природные и техногенные анионы. Методика отличается улучшенными характеристиками избирательности, точности и пределов обнаружения по сравнению с известными для аналогичного способа ИХ.

2. В работе использованы отечественный жидкостный ионный хроматограф «Цвет-3006» со стандартным набором аппаратных функций и доступные расходные реактивы, что значительно снижает себестоимость анализов.

Таблица 4

Результаты контроля анионного состава (мг/л) некоторых питьевых вод\* ( $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

Питьевая вода	Фторид	Нитрат	Хлорид	Сульфат
г. Нижний Новгород	$<C_{\text{мин}} - 0,5$	3 - 7	5 - 16	70 - 80
г.г.т. Красные Баки** (Нижегородск. обл.)	$1,5 \pm 0,2$	$<C_{\text{мин}}$	$1,0 \pm 0,1$	$8 \pm 1$
г. Бор** (Нижегородск. обл.)	$<C_{\text{мин}}$	$<C_{\text{мин}}$	$2,7 \pm 0,5$	$39 \pm 4$

\* - концентрация  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$  - ионов меньше пределов обнаружения;

\*\* - артезианские скважины.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Richardson Susan D. Water analysis: emerging contaminants and current issues // *Anal. Chem.* 2003. V. 75, № 12. P. 2831-2857.
2. Fukushi Keiichi. Application of capillary electrophoresis to the analysis of inorganic ions in environmental samples / Fukushi Keiichi, Takeda Sahori, Chayama Kenji, Wakida Shin-Ichi // *J. Chromatogr. A.* 1999. V. 834, № 1 - 2. P. 349-362.
3. Шпигун О.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод. / О.А.Шпигун, Ю.А.Золотов. М.: Изд-во МГУ, 1990. 198 с.
4. Сафонова Е.Ф. Определение органических и неорганических анионов в водных средах методом ионной хроматографии / Е.Ф.Сафонова, В.Ф.Селеменев, Г.А.Чикин, О.А.Лобанова // *Теория и практ. сорбц. процессов.* 1999. № 24. С. 51-53.
5. Jackson Peter E. Determination of inorganic ions in drinking water by ion chromatography // *TRAC: Trends Anal. Chem.* 2001. V. 20, № 6-7. P. 320-329.
6. Епимахова Л. В. Ионохроматографическое определение  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  с предварительным концентрированием / Л.В.Епимахова, Н.В.Воронина // *Журн. аналит. химии.* 1997. Т. 52, № 7. С. 737-740.
7. Salar Amoli H. Rapid analysis of ultra trace amounts of anions in water by solid phase extraction and ion chromatography / Amoli H.Salar, M.Rabbani, P.Simpson // *Indian J. Chem. A.* 2000. V. 39, № 10. P. 1101-1104.
8. Капинус Е. Н. Ионохроматографическое определение анионов  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  в водных растворах на уровне  $10^{-9}$  -  $10^{-8}$  % / Е.Н.Капинус, И.А.Ревельский, В.О.Улогов, Ю.А.Леликов // *Вестн. МГУ. Сер. 2.* 2004. Т. 45, № 4. С. 246-249.
9. Juan Huang, Determination of bromate in drinking water at the low  $\mu g/L$  level by column switching ion chromatography / Huang Juan, Fen Mou - Shi, Jan Jan / *J. Lig. Chromatogr. and Relat. Technol.* 1999. V. 22, № 14. P. 2235-2245.
10. Гурский В.С. Ионохроматографическое определение следовых количеств анионов с прямым вводом проб / В.С.Гурский, Е.Ю.Харитоновна // *Журн. аналит. химии.* 2000. Т. 55, № 10. С. 1086-1090.
11. Jackson Peter E. Advances in the determination of inorganic ions in potable waters by ion chromatography / Peter E. Jackson, Kirk Chassaniol // *J. Environ. Monit.* 2002. V.4, № 1, P.10-15.
12. Пирогов А.В. Анализ сверхчистых вод методом ионной хроматографии / А.В.Пирогов, А.Д.Смоленков, О.А.Шпигун // *Рос. хим. журн.* 2005. Т. 49, № 6. С.31-40.
13. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Минздрав России, 2002. 32 с.
14. Практическая газовая и жидкостная хроматография: Уч. пособие / Б.В.Столяров [и др.]. С.-Пб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1998. 612 с.
15. Lee J.H. Determination of anions in certified reference materials by ion chromatography / J.H.Lee, J.S.Kim, B.H.Min, S.T.Kim, J.H.Kim // *J. Chromatogr. A.* 1998. V. 813, № 1. P. 85-90.
16. Горячева Л.И. Разработка стандартных образцов минерального состава природных вод // *Измерит. техн.* 2003. № 12. С. 57-60.
17. Дюерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.
18. Яшин Я.И. Закономерности удерживания в ионной хроматографии // *Журн. физич. химии.* 1999. Т. 67, № 4. С. 769-772.
19. Ионная сольватация / Г.А.Крестов, Н.П.Новоселов, И.С.Перельгин и др. М.: Наука, 1987. 320 с.
20. Raguene C. Single UV-absorbing background electrolyte for simultaneous detection of cations and anions in capillary electrophoresis / C.Raguene, X.Xiong, N.K.Lee, S.F.Y.Li // *J. Lig. Chromatogr. and Relat. Technol.* 1999. V.22, № 15. P.2353-2365.
21. Kuban Petr. Application of a contactless conductometric detector for the simultaneous determination of small anions and cations by capillary electrophoresis with dual-opposite end injection / Kuban Petr, Kariberg Bo, Kuban Pavel, Kuban Vlastimil // *J. Chromatogr. A.* 2002. V. 964, № 1-2. P. 227-241.
22. ГОСТ Р 52181-2003. Вода питьевая: Определение содержания анионов методами ионной хроматографии и капиллярного электрофореза. М.: Изд-во стандартов. 2004. 10 с.

\* \* \* \* \*

**SELECTIVITY, SENSITIVITY AND ACCURACY INCREASE OF AN ION-CHROMATOGRAPHY CONTROL OF INORGANIC ANIONS IN DRINKING WATER**

*E.V.Shljapunova, G.M.Sergeev*

*Unified ion-chromatographic analysis for determination of  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  and  $SO_4^{2-}$  -ions in drinking waters has been developed. A two-column ion-chromatographic method (the separating column contained «ANIEKS-N», the compensating column contained «KY - 248») with carbonate eluent and conductivity detector was made use of. The research allowed to establish and explain regularities of the sorption and the elution of anions. Selectivity and accuracy of the analysis has been improved. The threshold of detectability was to 5–10 times decreased. The total error for the anion's concentration of (0.1–2) mg/l equals 15–20 % and for the anion's concentration of (10–100) mg/l equals 5–10 %.*

*Keywords: Ion chromatography, drinking water, control*